



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 80810336.0

 Int. Cl.³: **C 07 F 9/90**
C 08 K 5/59, C 07 F 9/92

 Anmeldetag: 03.11.80

 Priorität: 08.11.79 CH 10005/79
 27.06.80 CH 4963/80

 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentabteilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.07.81 Patentblatt 81/26

 Erfinder: Michaelis, Klaus-Peter, Dr.
 Am Hangweg 8
 D-6145 Lindenfels/Odenwald(DE)

 Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB IT NL

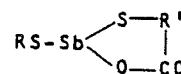
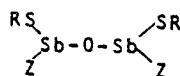
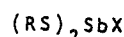
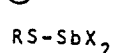
 Erfinder: Wehner, Wolfgang, Dr.
 Wetzbach 34
 D-6144 Zwingenberg(DE)

 Erfinder: Andreas, Holger, Dr.
 Mierendorffstrasse 10
 D-6142 Bensheim/Auerbach(DE)

 Erfinder: Müller, Horst, Dr.
 Reichenberger Strasse 12
 D-6149 Fürth/Odenwald(DE)

 Neue organische Antimon-Schwefel-Verbindungen, ihre Verwendung als Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplaste und die so stabilisierten Thermoplaste.

 Verbindungen der Formel I, II, III oder IV,



I

II

III

IV

worin X Halogen, OH, -OR¹, -OOCR², -OOC-R⁴-COOR³ oder -N(R⁵)(R⁶) bedeutet oder die beiden X eine Gruppe -O-R⁹-O- oder -OOC-R⁹-COO-bilden, Y eine der für X gegebenen Bedeutungen hat oder -NHR⁵, -NHNH₂ oder -NHNH-Phenyl darstellt, Z eine der für X gegebenen Bedeutungen hat oder -SR ist und R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁹ und R' organische Reste mit der in Anspruch I gegebenen Bedeutung sind, stellen thermische Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplasten, insbesondere für PVC, dar. Ihre Wirkung lässt sich durch Zusatz von Costabilisatoren noch steigern.

EP 0 031 295 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-12595/1-3

Neue organische Antimon-Schwefel-Verbindungen, ihre Verwendung als
Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplaste und die so stabilisierten
Thermoplasten

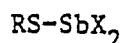
Die Erfindung betrifft neue organische Antimon-Schwefel-Verbindungen, die als thermische Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplaste, insbesondere für PVC, verwendet werden können.

Die thermische Zersetzung von chlorhaltigen Thermoplasten wie z.B. von Polyvinylchlorid (PVC) stellt ein technisch wichtiges Problem bei der formgebenden Verarbeitung solcher Kunststoffe dar. Eine rationelle Verarbeitung ist praktisch nur durch Zusatz von Stabilisatoren möglich. Hierzu werden vor allem Metallcarboxylate, Organozinnverbindungen und Aminocrotonate verwendet. Vereinzelt hat man auch schon Antimonmercaptide vorgeschlagen, beispielsweise einfache Mercaptide der Formel $\text{Sb}(\text{SR})_3$, worin R Alkyl, Aryl oder Aralkyl ist (US 2,684,956) oder Estermercaptide $\text{Sb}(\text{SR}'\text{COOR}'')_3$, worin R' Alkylen, Arylen oder Aralkylen und R'' substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Aryl oder Arylalkyl bedeutet (US 2,680,726). Ein Vertreter des letzteren Typs ist die unter dem Firmennamen "Irgastab 511" bekannte Verbindung $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17})_3$. Ein Nachteil solcher Antimonmercaptide gegenüber Organozinnverbindungen ist ihre geringere Lager- und Lichtstabilität. Es bestand daher ein technisches Interesse an Antimon-Stabilisatoren mit höherer Stabilität bei Lagerung und bei Lichteinwirkung.

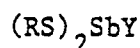
Ueberraschend wurde gefunden, dass bestimmte Antimonmercaptide, deren Sb-Atom nur an 1 oder 2 Mercaptogruppen gebunden ist, gegenüber den bekannten Tris-mercaptiden eine erhöhte Lagerbeständigkeit und eine verbesserte Lichtstabilität besitzen und in ihrer Wirkung als PVC-Stabilisatoren gleich oder überlegen sind. Ausserdem zeichnen sie

sich gegenüber den bekannten Tris-mercaptiden dadurch aus, dass durch ihren Zusatz zu chlorhaltigen Polymeren deren thermoplastische Verarbeitung erleichtert wird. Es handelt sich hierbei um neue Verbindungen.

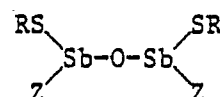
Gegenstand der Erfindung sind daher die Verbindungen der Formel I, II, III oder IV,



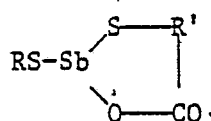
I



II



III



IV

worin X Cl, Br, J, OH, $-\text{OR}^1$, $-\text{OOCR}^2$, $-\text{OOC-R}^4-\text{OOCR}^3$ oder $-\text{N(R}^5)(\text{R}^6)$ bedeutet oder die beiden X zusammen eine Gruppe $-\text{O-R}^9-\text{O}-$ oder $-\text{O-CO-R}^9-\text{CO-O}-$ bilden,

Y eine der für X gegebenen Bedeutungen hat oder $-\text{NHR}^5$, $-\text{NHNH}_2$ oder $-\text{NHNHPhenyl}$ darstellt,

Z eine der für X gegebenen Bedeutungen hat oder SR ist,

R durch eine oder zwei der Gruppen $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^7$, $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$ oder $-\text{COOR}^8$ substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet,

R' $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bedeutet und

R¹ C_1 - C_{18} -Alkyl, durch $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$ oder $-\text{OCOR}^7$ substituiertes

C_1 - C_6 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl, R² C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl,

C_6 - C_{10} -Aryl, durch C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl, R³ C_1 - C_{12} -Alkyl,

Allyl, Cyclohexyl oder Phenyl und R⁴ C_2 - C_{12} -Alkylen, C_2 - C_6 -

Alkenylen, C_5-C_{12} -Cycloalkylen oder Cycloalkenylen, Phenylen oder Halogenphenylen bedeuten, R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und C_1-C_{12} -Alkyl, Benzyl oder Cyclohexyl bedeuten, oder R^5 und R^6 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest bilden, R^7 C_1-C_{18} -Alkyl, CH_3COCH_2- , Cyclohexyl, Benzyl, C_6-C_{10} -Aryl oder durch C_1-C_4 -Alkyl, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder C_7-C_9 -Phenylalkyl, R^8 C_1-C_{18} -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl oder Phenyl und R^9 C_2-C_6 -Alkylen, durch O, S oder $(R^5)N$ unterbrochenes C_3-C_6 -Alkylen oder durch $-OR^8$ oder $-OCOR^7$ substituiertes Propylen bedeuten, und deren Verwendung als Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplasten.

Hierbei stellt der Rest R einen einfach oder zweifach substituierten Alkylrest dar. Im Falle eines zweifach substituierten Alkylrestes können die Substituenten gleich oder verschieden sein. Der Alkylrest selbst kann unverzweigt oder verzweigt sein. Beispiele für den Rest R sind 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 2-Hydroxy-3-butoxypropyl, 2-Octyloxyäthyl, 2-Phenoxypropyl, 2-Acetoxybutyl, 2-(Dodecylmercapto)-äthyl, 2-Hydroxy-3-isopropoxypropyl, 2-Hydroxy-3-caproyloxypropyl, 2-Lauroyloxyäthyl, 2,3-Dibutyroylpropyl, 2,3-Bis-[4-hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzoyloxy]-propyl, 2,3-Bis-[2-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl-phenyl)-propionyloxy]-propyl, 2-Benzoyloxybutyl, 2,3-Bis(acetoacetoxy)-propyl oder 2-Acetoxy-3-phenoxypropyl. Bevorzugt ist R ein durch eine oder zwei der Gruppen $-COOR^8$ substituierter Niederalkylrest, wie z.B. Octyloxycarbonylmethyl, Dodecyloxycarbonylmethyl, 2-(Decyloxycarbonyl)-äthyl, 2-(Butyloxycarbonyl)-propyl, 1,3-Bis(octadecyloxycarbonyl)-2-propyl oder 2,3-Bis(2-äthylhexyloxycarbonyl)-propyl, Besonders bevorzugt ist R ein Rest $-CH_2COOR^8$, worin R^8 eine C_8-C_{14} -Alkylgruppe darstellt.

Wenn R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 oder R^8 Alkyl ist, so kann dies ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ein, beispielsweise Methyl, Aethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, sec. Amyl, n-Hexyl, 2-Aethylhexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl. R^1 , R^2 , R^7 und R^8 als Alkyl können darüber hinaus auch längerkettiges Alkyl sein wie z.B. Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl, und sind vorzugsweise C_8-C_{14} -Alkyl.

R^1 als durch $-OR^8$, $-SR^8$ oder $-OCOR^7$ substituiertes Alkyl kann beispielsweise 2-Butoxyäthyl, 3-Octyloxypropyl, 2-Isopropoxypropyl, 2-(Dodecylmercapto)äthyl, 2-(tert.-Butylmercapto)propyl, 2-Acetoxyäthyl, 2-Lauroyloxypropyl oder 3-Stearoyloxyäthyl sein.

R^1 oder R^2 als Cycloalkyl kann z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl sein. R^2 als Alkenyl kann z.B. Vinyl, Propenyl, Pentadienyl, Hexenyl, Decenyl oder Heptadecenyl sein.

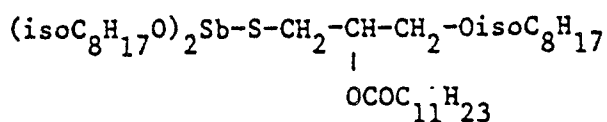
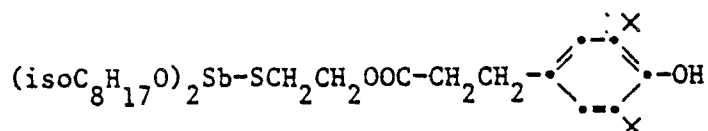
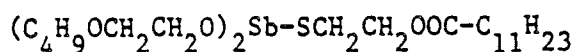
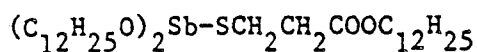
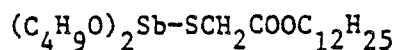
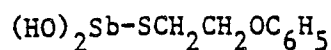
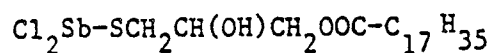
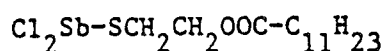
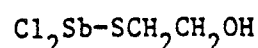
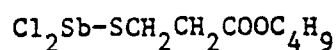
R^1 , R^2 oder R^7 als Aryl kann Phenyl oder Naphthyl sein; R^2 und R^7 können auch durch Niederalkyl, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl sein wie z.B. 4-Tolyl, 2-Tolyl, 4-tert.-Butylphenyl, 3-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Aethyl-2-chlorphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 4-Chlor-2-hydroxyphenyl, 2-Methyl-4-hydroxyphenyl oder 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl sein.

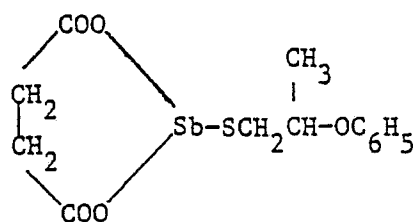
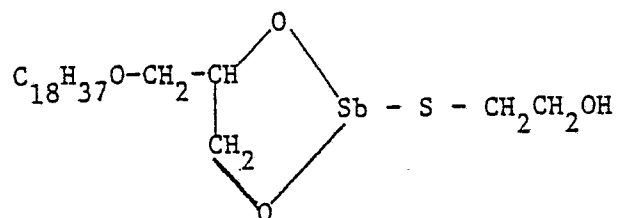
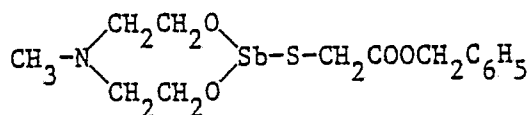
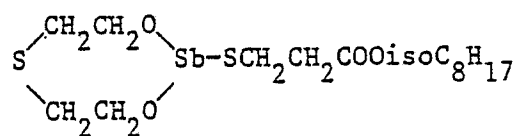
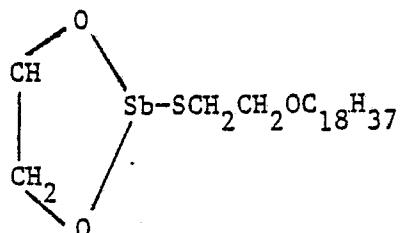
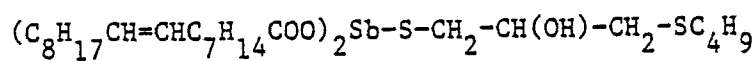
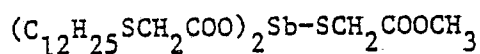
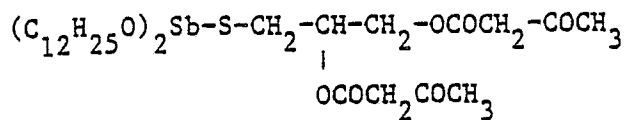
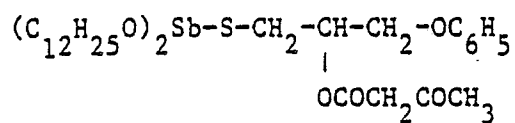
R^1 als Phenylalkyl kann z.B. Benzyl, 2-Phenyläthyl, 1-Phenyläthyl oder 2-Phenylpropyl sein. R^2 und R^7 als durch Niederalkyl, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenylalkyl können z.B. 4-Butylbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 2-Methyl-4-hydroxybenzyl oder 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl sein.

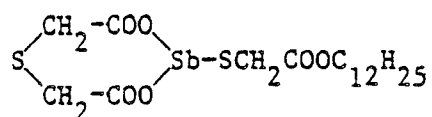
R^4 ist ein zweiwertiger Rest einer Dicarbonsäure und kann z.B. 1,2-Aethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,2-Octylen, 1,2-Vinylen, 1-Propen-2,3-diyl, Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclooctan-1,2-diyl, 1-Cyclohexan-4,5-diyl, 2-Norbornen-5,6-diyl, 1,2-Phenylene oder 4-Chlor-1,2-phenylene sein.

R^9 ist der zweiwertige Rest eines Diols oder einer Dicarbonsäure und kann z.B. 1,2-Aethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,4-Butylen, 2,2-Dimethyl-1,3-Propylen, 3-Oxa-1,3-propylen, 3-Oxa-1,5-pentylen, 3-Methylaza-1,5-pentylen, 3-Phenylaza-1,5-pentylen, 3-Octyloxy-1,2-propylen, 3-Dodecyloxy-1,2-propylen, 2-Stearoyloxy-1,3-

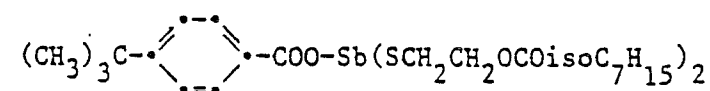
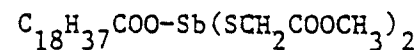
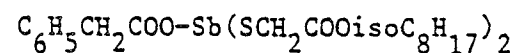
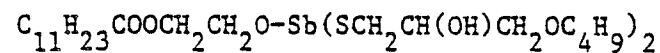
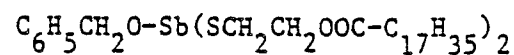
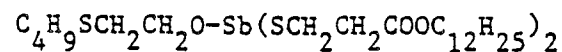
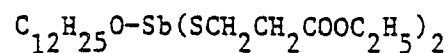
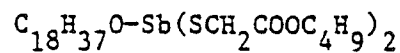
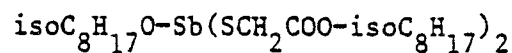
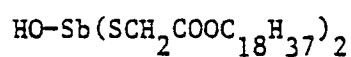
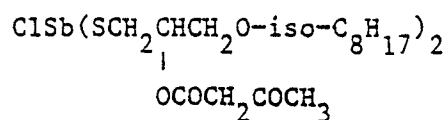
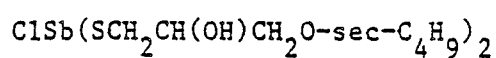
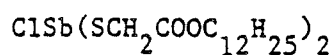
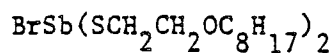
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, II oder III, worin X, Y oder Z Chlor ist. Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel I oder II, worin X oder Y eine der Gruppen $-OR^1$, $-OOC-R^4-COOR^3$ oder $-OOCR^2$ darstellt.

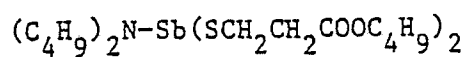
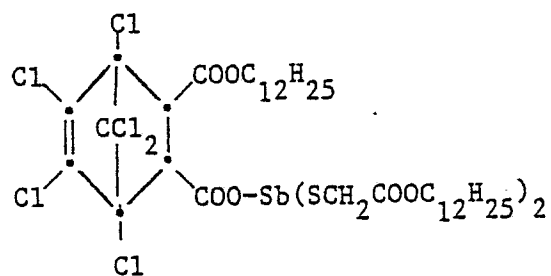
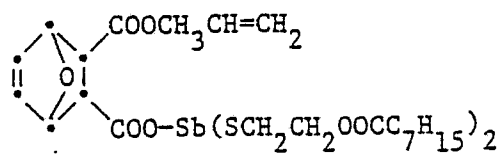
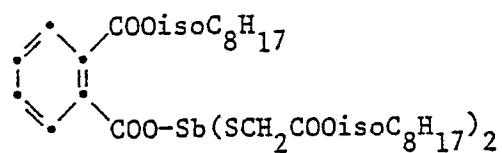
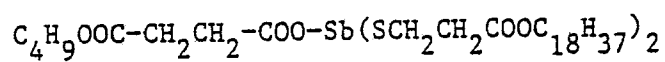
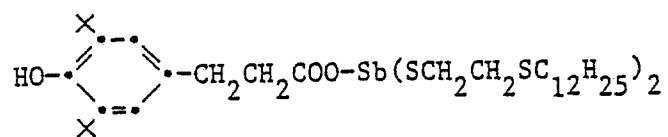
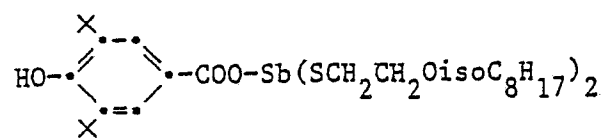
$$\text{Cl}_2\text{Sb-SCH}_2\text{COO-iso-C}_8\text{H}_{17}$$


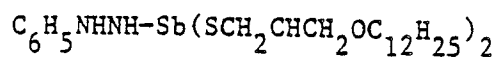
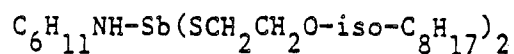
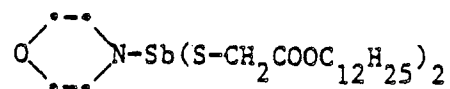




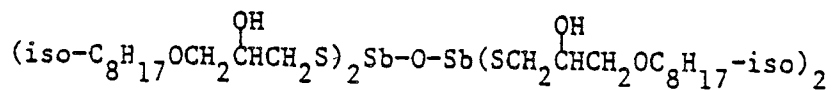
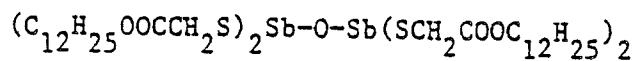
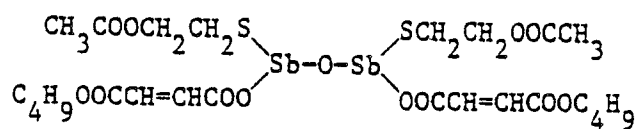
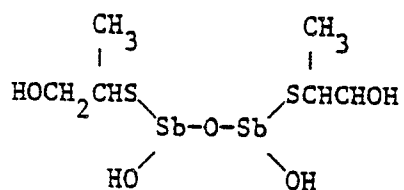
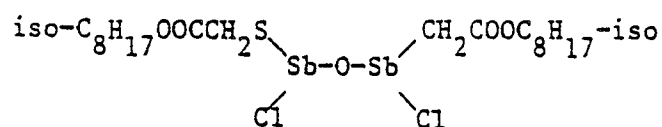
Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:



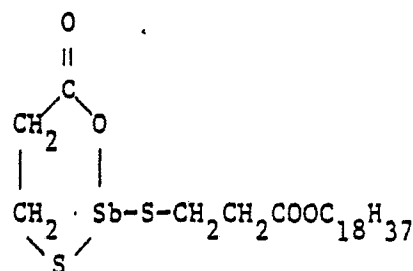
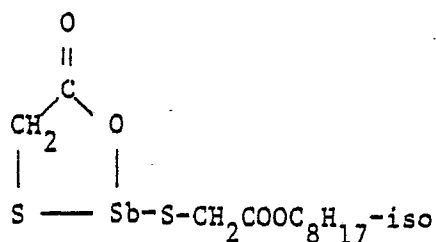




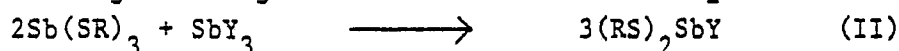
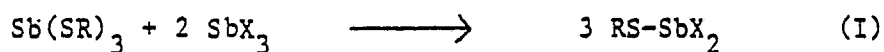
Beispiele für Verbindungen der Formel III sind:



Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:



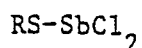
Die Herstellung der Verbindungen der Formel I und II kann in vielen Fällen durch Komproportionierung von Antimon-tris-mercaptiden mit Verbindungen SbX_3 oder SbY_3 geschehen:



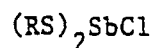
Hierfür geeignete Verbindungen SbX_3 und SbY_3 sind vor allem die Antimonhalogenide SbCl_3 , SbBr_3 , SbJ_3 , Antimonalkoholate wie z.B. $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{Sb}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$, und Antimoncarboxylate, wie z.B. $\text{Sb}(\text{OOCCH}_3)_3$.

Diese Komproportionierungsreaktionen können ohne oder in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt werden. Die erforderlichen Temperaturen liegen bei 100–200°C. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Toluol, Xylol oder Tetrachloräthan in Frage. Die Tris-mercaptide $\text{Sb}(\text{SR})_3$ sind bekannte Verbindungen, wie sie beispielsweise in den eingangs erwähnten US-Patentschriften 2,684,956 und 2,680,726 beschrieben sind.

Die Verbindungen der Formel I und II, in denen X und Y Halogen sind, sind als Zwischenprodukte für die übrigen Verbindungen der Formel I und II verwendbar. Besonders geeignet sind hierfür die entsprechenden Chlorverbindungen V und VI.



(V)



(VI)

So entstehen aus V und VI durch Umsetzung mit R^1OH in Gegenwart oder Abwesenheit von HCl-Akzeptoren - Verbindungen der Formel I und II, worin X oder Y R^1O- ist. Verbindungen der Formel I oder II, worin X oder Y R^2COO- oder R^3OOC-R^4-COO- ist, entstehen aus den Chlorverbindungen V oder VI durch Umsetzung mit Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäurehalbestern, entweder in Gegenwart von äquivalenten Mengen einer Base (bevorzugt eines tertiären Amines) oder durch Umsetzung mit den Alkalisalzen solchen Säuren.

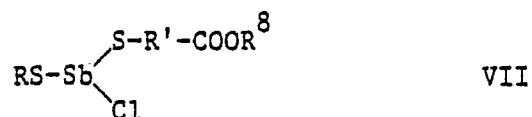
Durch Hydrolyse von Verbindungen der Formel V erhält man Verbindungen der Formel I, worin X OH ist, und Verbindungen der Formel III, worin Z OH ist. Durch Hydrolyse von Verbindungen der Formel VI erhält man Verbindungen der Formel II, worin Y OH ist, und Verbindungen der Formel III, worin Z SR ist.

Die Verbindungen der Formel I oder II, worin X und Y ein Rest $(R^5)(R^6)N-$ ist, können aus den Chlorverbindungen V oder VI durch Umsetzung mit sekundären Aminen hergestellt werden, wobei als HCl-Akzeptor entweder dieses Amin im Ueberschuss oder eine andere Base in äquivalenter Menge eingesetzt werden kann.

Analog erhält man aus Verbindungen der Formel VI durch Umsetzung mit primären Aminen, Hydrazin oder Phenylhydrazin die Verbindungen der Formel II, worin Y $-NHR^5$, $-NHNH_2$ oder $-NHNH$ Phenyl ist.

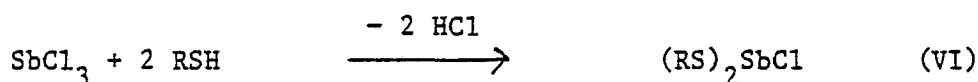
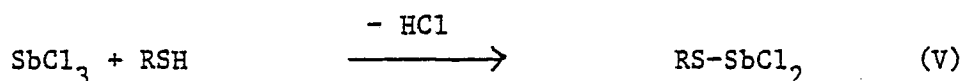
Die Verbindungen der Formel I, worin beide X zusammen $-O-R^9-O-$ bilden, können aus den Verbindungen V durch Umsetzung mit einem Äquivalent einer Verbindung $HO-R^9-OH$ in Gegenwart von 2 Äquivalenten eines HCl-Akzeptors hergestellt werden. Verbindungen der Formel I, worin beide X zusammen $-O-CO-R^9-CO-O-$ bilden, können aus den Verbindungen V durch Umsetzung mit einem Alkalisalz einer Dicarbonsäure der Formel $HOOC-R^9-COOH$ hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel IV können aus Verbindungen der Formel VII



durch alkalische Hydrolyse hergestellt werden, wobei R^8 die eingangs gegebene Bedeutung hat.

Die Verbindungen der Formel V und VI können auch durch Umsetzung von Antimontrichlorid mit den entsprechenden Mercaptoverbindungen RSH hergestellt werden:



Diese Reaktionen werden vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, beispielsweise in Methylenchlorid. Als HCl-Akzeptor eignen sich organische oder anorganische Basen, insbesondere Alkalicarbonat wie z.B. NaHCO_3 oder K_2CO_3 in fester Form.

Bei den hier beschriebenen Synthesemethoden können auch Gemische von Verbindungen entstehen. Beispielsweise kann bei der Herstellung einer Verbindung der Formel V durch Komproportionierung als Nebenprodukt auch eine gewisse Menge an VI anfallen. Oder bei der Hydrolyse von Verbindungen der Formel V können neben Produkten der Formel I auch Produkte der Formel III entstehen. Für die meisten Verwendungszwecke können solche Gemische in derselben Weise verwendet werden wie die reinen Verbindungen. Sofern jedoch die reinen Verbindungen gewünscht werden, so können diese durch die üblichen Reinigungsmethoden wie fraktionierte Destillation, Kristallisation oder Chromatographie erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Antimonmercaptide der Formeln I, II, III und IV können als Stabilisatoren für chlorhalige Thermoplaste verwendet werden, wie z.B. für Polymerisate und Copolymerisate von Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, chlorierte Polyolefine, nachchloriertes Polyvinylchlorid, oder chlorierten Kautschuk. Von besonderer Bedeutung ist die Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC). Hierbei kann es sich um Suspensions-PVC, Emulsions-PVC oder Massepolymerisate handeln.

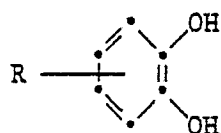
Der Zusatz der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV zu den chlorhaltigen Thermoplasten erfolgt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Thermoplasten. Bevorzugt verwendet man 0,5 bis 3 Gew.-%. Hierbei können auch Gemische von zwei oder mehreren Verbindungen der Formeln I, II, III und IV verwendet werden.

Es können dem Thermoplasten auch Vorstufen der erfindungsgemässen Stabilisatoren zugesetzt werden. Beispielsweise kann anstelle einer Verbindung der Formel I ein Gemisch von Sb (SR)_3 und Sb X_3 (vorzugsweise im Mol-Verhältnis 1:2) zugesetzt werden, aus dem sich unter den Bedingungen der thermoplastischen Formgebung die Verbindung der Formel I im Thermoplasten bilden kann. Bevorzugt ist jedoch der direkte Zusatz der Verbindungen der Formel I, II, III und IV.

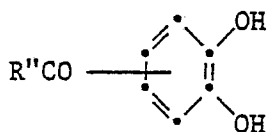
Das Einarbeiten der erfindungsgemässen Stabilisatoren in die polymeren Substrate kann nach den üblichen Verfahren zur Einarbeitung von Additiven in Thermoplaste geschehen, beispielsweise durch Vermischen in Pulverform und anschliessende formgebende Verarbeitung oder durch Zugabe auf einem Walzenstuhl oder in einem Knetwerk. Gleichzeitig können hierbei andere Zusätze eingearbeitet werden wie sie in der Technologie chlorhaltiger Thermoplaste gebräuchlich sind, beispielsweise Gleitmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Schlagfest-Zusätze, Pigmente, Lichtstabilisatoren, Antioxydantien oder weitere Thermoplastisatoren, wie z.B. Metallcarboxylate oder organische Phosphite.

Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von Costabilisatoren, insbesondere von Costabilisatoren aus der Reihe der Brenzcatechin-

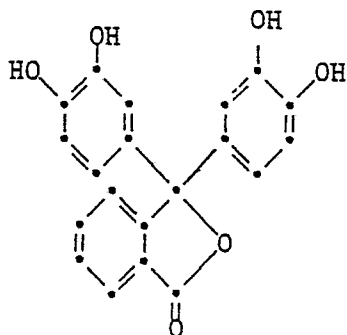
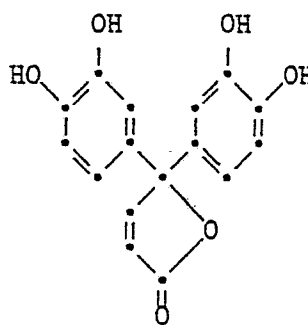
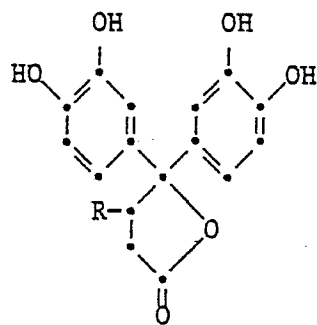
derivate. Es ist bekannt, beispielsweise aus den US-Patentschriften 4,029,618 und 4,158,640, dass Brenzcatechin und dessen Derivate eine synergistische Wirkung zusammen mit organischen Antimonverbindungen als Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplaste besitzen. Man nennt solche Costabilisatoren, die die Wirkung der Grundstabilisatoren synergistisch erhöhen, auch Booster. Eine solche Booster-Wirkung von Brenzcatechin und Brenzcatechinderivaten ist auch in Kombination mit den Verbindungen der Formeln I, II, III und IV festzustellen. Beispiele für solche synergistisch wirkenden Brenzcatechine sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



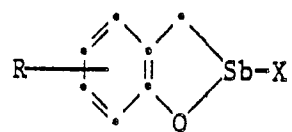
, R = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxycarbonyl



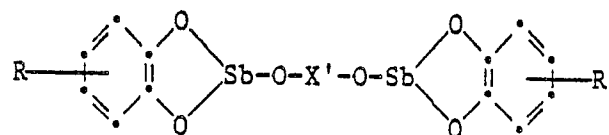
, R'' = Alkyl, Halogenalkyl, Aryl, Aralkyl



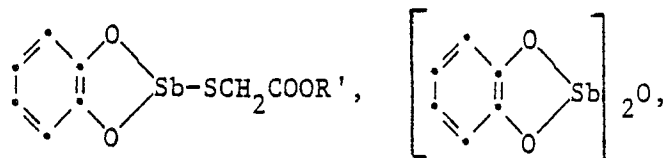
sowie Antimon- und Zinnphenolate solcher Brenzcatechine wie z.B. die folgenden Verbindungen:



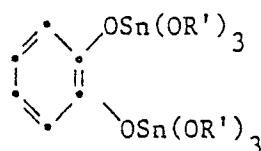
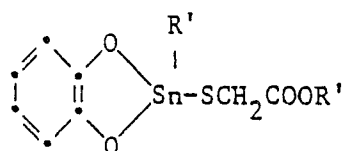
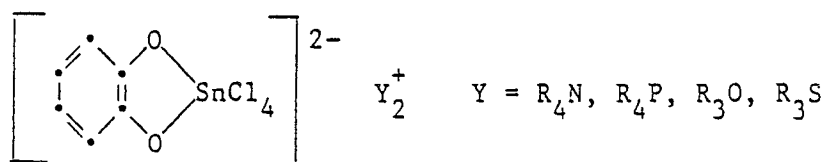
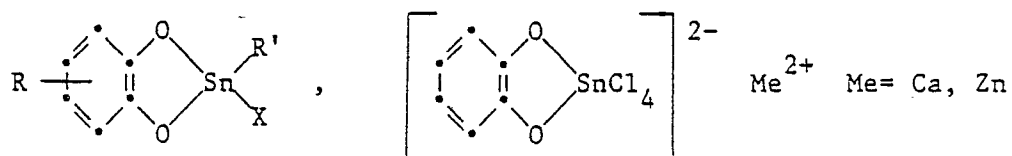
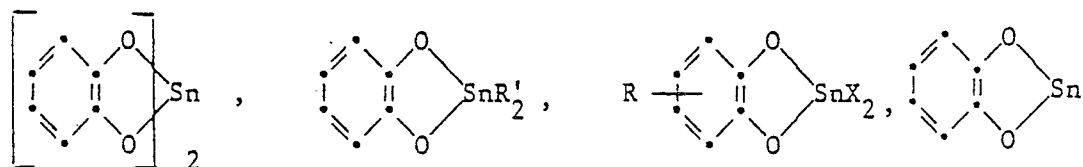
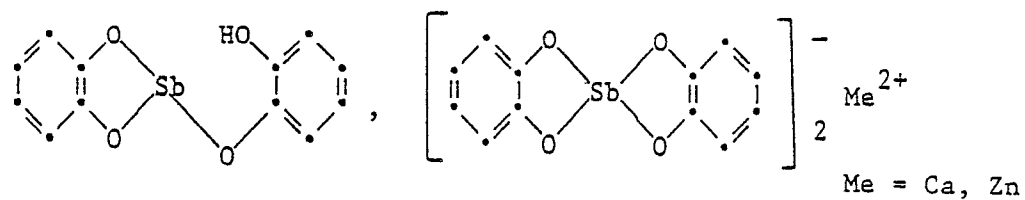
$\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{OR}', \text{SR}'$

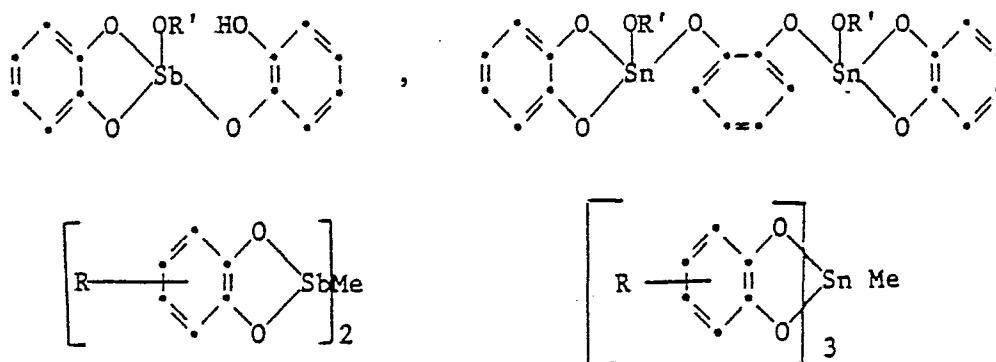


$\text{X}' = \text{Alkylen}, \text{Oxaalkylen}, \text{Thioalkylen}, \text{Phenylen}$

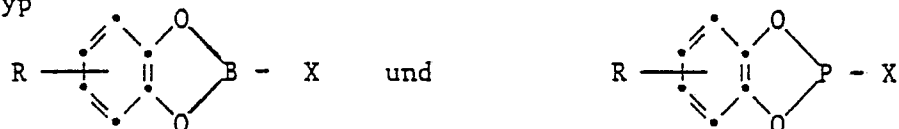


$\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Aralkyl}$





Weitere synergistische Brenzcatechinderivate sind die cyclischen Borate oder Phosphite von Brenzcatechinen, wie z.B. die Verbindungen vom Typ



worin R und X die vorhin gegebene Bedeutung haben.

Weitere synergistische Brenzcatechinderivate sind die halogenierten Brenzcatechine wie z.B. 3-Chlor-, 3,4-Dibrom-, 3-Brom-4-tert.-butyl- oder 3,4,5,6-Tetrabrom-brenzcatechin.

Diese Costabilisatoren werden in einer Menge von 2-50 Gew.-%, bezogen auf die Menge der verwendeten Verbindung I, II, III oder IV, eingesetzt, sodass das Gewichtsverhältnis Stabilisator: Costabilisator 2:1 bis 98:2 beträgt. Das optimale Mengenverhältnis muss für jede Stabilisator-Costabilisator-Kombination experimentell vermittelt werden.

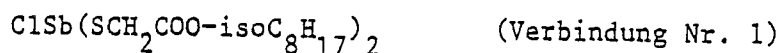
Die erfindungsgemäss stabilisierten chlorhaltigen Thermoplaste können nach den dafür gebräuchlichen Methoden formgebend verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion, Spritzgiessen, Kalandrieren oder durch Verarbeitung als Plastisole.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Herstellung und Verwendung der Verbindungen der Formel I, II, III und IV näher. Darin sind unter Teilen Gewichtsteile zu verstehen, die Temperaturen sind in Celsius-Graden angegeben.

Beispiel 1: Komproportionierung von SbCl_3 in Lösung

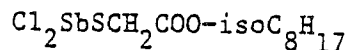
114,2 g (0,5 Mol) Antimontrichlorid werden mit 731 g (1 Mol) Antimon-tris-thioglycolsäureisooctylester in 200 ml Toluol 20-Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wird von geringen Verunreinigungen abfiltriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute ein farbloses viskoses Öl mit den Elementen im Verhältnis $\text{Sb:S:Cl} = 1:1.924:0.996$, mit einem H-NMR-Signal für die Thiomethylenprotonen bei $\delta = 3.90$ ppm.

Das entspricht der Verbindung der Formel



Dasselbe Ergebnis erhält man bei Ausführung des Versuches in Äthylenchlorid anstelle von Toluol.

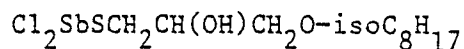
In analoger Weise erhält man aus 228.2 g (1 Mol) SbCl_3 und 365.4 g (0.5 Mol) $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17})_3$ die Verbindung Nr. 2



als kristallinen Festkörper, der bei 48-49° schmilzt. Das Element-Verhältnis beträgt gemäss Analyse 1:0,92:2.1, das H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Thiomethylenprotonen bei $\delta = 4.17$ ppm.

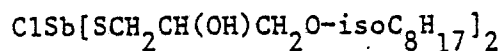
Beispiel 2: Komproportionierung von SbCl_3 ohne Lösungsmittel

45,6 g Antimontrichlorid und 78 g $\text{Sb}[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-iso-C}_8\text{H}_{17}]_3$ werden bei Raumtemperatur 12 Std. geschüttelt. Während dieser Zeit verschwindet das anfänglich ungelöste SbCl_3 . Das resultierende leicht gelbliche Öl stellt das rohe Monomercaptid



dar (Verbindung Nr. 3).

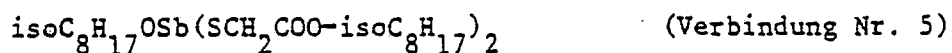
In analoger Weise erhält man aus 11,4 g SbCl_3 und 78 g des obigen Tris-mercaptides die Verbindung Nr. 4.



als hellgelbe Flüssigkeit.

Beispiel 3: Alkoholyse von Antimon-chlor-mercaptiden

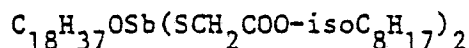
113 g $\text{ClSb}(\text{SCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17})_2$ (Verbindung Nr. 1) werden in 200 ml Diäthyläther gelöst. Unter Rühren lässt man eine Lösung von 26 g 2-Aethylhexanol und 20 g Triäthylamin in 100 ml Diäthyläther langsam zutropfen und erwärmt anschliessend 1 Std. unter Rückfluss. Nach dem Erhalten wird das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung eingedampft. Man erhält 121 g Produkt der Formel



als wasserklare ölige Flüssigkeit, dessen H-NMR-Spektrum in Uebereinstimmung mit obiger Formel ist.

Elementaranalyse: gefunden	18,3 % Sb	9.6 % S
berechnet	18.5 % Sb	9.9 % S

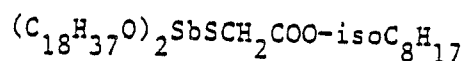
In analoger Weise werden aus 113 g $\text{ClSb}(\text{SCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17})_2$, 54 g Octadecanol (Stearylalkohol) und 20 g Triäthylamin 133 g der Verbindung Nr. 6



als farbloses Wachs, das bei 48-49° schmilzt, erhalten.

Analyse: gefunden	15,5 % Sb	8.3 % S
berechnet	15.9 % Sb	8.4 % S

In analoger Weise werden aus 99 g $\text{Cl}_2\text{SbSCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17}$
(Verbindung Nr. 2) 135 g Octadecanol und 51 g Triäthylamin
215 g der Verbindung Nr. 7

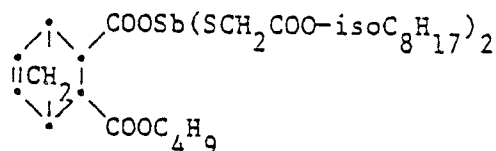


als farbloses Wachs, das bei 53-54° schmilzt, gewonnen.

Analyse: gefunden	12,6 % Sb	6.6 % S
berechnet	13.0 % Sb	6.9 % S

Beispiel 4: Umsetzung von Antimon-chlor-mercaptiden mit Carbonsäuren

11,2 g $\text{ClSb}(\text{SCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17})_2$ werden in 20 ml Diäthyläther gelöst. Dazu lässt man unter Rühren gleichzeitig eine Lösung von 2 g Triäthylamin in 10 ml Aether und 4.8 g Endomethylentetrahydrophthalsäure-monobutylester in 20 ml Aether zutropfen und erwärmt anschliessend 1 Std. zum Rückfluss. Das ausgefallene Aminhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhält 13.6 g Produkt der Formel

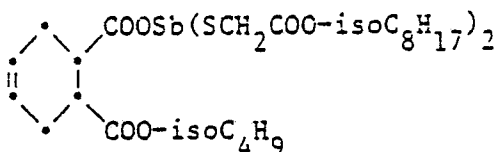


(Verbindung Nr. 8)

als farbloses Wachs.

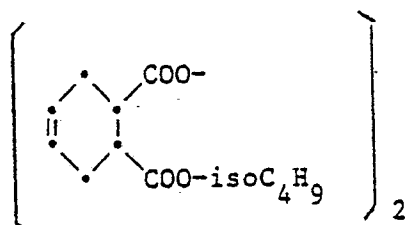
Elementaranalyse: gefunden	15.8 % Sb	8.2 % S
	berechnet 16.1 % Sb	8.5 % S

In analoger Weise werden erhalten



(Verbindung Nr. 9)

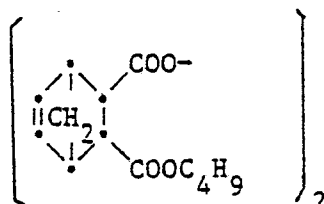
gelbliches Öl



SbSCH₂COO-isoC₈H₁₇

(Verbindung Nr. 10)

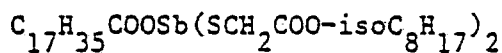
gelbliches Öl



SbSCH₂COO-isoC₈H₁₇

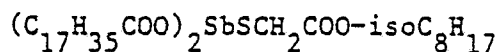
(Verbindung Nr. 11)

gelbliches Öl



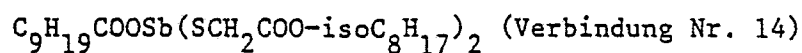
(Verbindung Nr. 12)

Wachs, Fp. 47-48°



(Verbindung Nr. 13)

Wachs, Fp 61-63°



(Verbindung Nr. 14)

viskoses Öl

aus "Versatic-Säure 10",

einem technischen Gemisch verzweigter C₁₀-Monocarbonsäuren

Beispiel 5: Umsetzung von SbCl_3 mit Thioglykolestern

Man lässt 4,56 g SbCl_3 , 4,08 g $\text{HSCH}_2\text{COO-isoC}_8\text{H}_{17}$ und 1,85 g NaHCO_3 in 50 ml Methylenchlorid bei Rückflusstemperatur reagieren. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein farbloses Oel, das hauptsächlich aus der Verbindung Nr. 2 besteht. Das NMR-Spektrum des rohen Produktes zeigt das Vorliegen der Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}_2\text{S-Sb(Cl)-O-Sb(Cl)-SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ als Nebenprodukt in einer Menge von etwa 10 Mol-%.

Analog erhält man aus 4,56 g SbCl_3 , 8,16 g Thioglykolsäure-iso-octylester und 3,69 g NaHCO_3 ein Rohprodukt als farbloses Oel, das hauptsächlich aus der Verbindung Nr. 1 besteht und als Nebenprodukt etwa 10 Mol-% der Verbindung $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}_2\text{S})_2\text{Sb-O-Sb}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ enthält.

Beispiel 6: Stabilisierung von PVC

Es wurde die folgende, zur Herstellung von Trinkwasserrohren geeignete Rezeptur verwendet;

Suspensions-PVC vom K-Wert 68	100 Teile
Kreide	1,0 Teile
TiO_2 (Rutil)	1,0 Teile
Paraffinwachs	0,8 Teile
Calziumstearat	0,8 Teile
Stabilisator	0,4 Teile
	104 Teile

Die Komponenten wurden trocken gemischt und auf einem Labor-Walzwerk bei 200° einem Dauerwalztest unterzogen. Die dabei auftretende Verfärbung wurde durch Bestimmung des Yellowness-Index von entnommenen Proben der 0,3 mm starken Walzfolie nach 3,6 und 12 Minuten bestimmt. Als Vergleich mit dem Stand der Technik wurde "Irgastab 511", ein

Antimon-trismercaptopoester der Formel $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{COO-isoc}_8\text{H}_{17})_3$ verwendet.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verwendeter Stabilisator	Yellowness-Index nach		
	3 Min.	6 Min.	12 Min.
Irgastab 511 (Vergleich)	20,8	24,2	braun
Verbindung Nr. 1	12,1	19,3	braun
Verbindung Nr. 2	11,8	22,1	braun
Verbindung Nr. 1 + 4-tert.- Butyl-brenzcatechin im Verhält- nis 19:1	7,9	16,4	braun

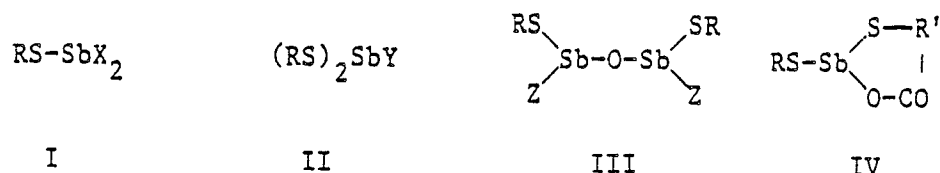
Beispiel 7: Stabilisierung von PVC unter Zusatz eines Costabilisators

Es wurde ein Gemisch wie im Beispiel 6 bereitet, anstelle von 0,4 Teilen Stabilisator wurden jedoch 0,35 Teile Stabilisator und 0,05 Teile Tetrabrombrenzcatechin als Costabilisator verwendet.

Stabilisator	Yellowness-Index nach		
	3 Min.	6 Min.	12 Min.
Verbindung Nr. 6	7,8	11,2	braun
Nr. 7	8,5	21,4	braun
Nr. 12	7,4	11,2	braun
Nr. 13	7,7	11,7	braun
Nr. 14	6,6	9,5	braun

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I, II, III oder IV,



worin X Cl, Br, J, OH, $-\text{OR}^1$, $-\text{OOCR}^2$, $-\text{OOC-R}^4-\text{COOR}^3$ oder $-\text{N(R}^5)(\text{R}^6)$ bedeutet oder die beiden X zusammen eine Gruppe $-\text{O-R}^9-\text{O-}$ oder $-\text{OCO-R}^9-\text{COO-}$ bilden,

Y eine der für X gegebenen Bedeutung hat oder $-\text{NHR}^5$, $-\text{NHNH}_2$ oder $-\text{NHNHPhenyl}$ darstellt,

Z eine der für X gegebenen Bedeutungen hat oder SR ist,

R durch eine oder zwei der Gruppen $-\text{OH}$, $-\text{OCOR}^7$, $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$ oder $-\text{COOR}^8$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet,

R' $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bedeutet und

R^1 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, durch $-\text{OR}^8$, $-\text{SR}^8$ oder $-\text{OCOR}^7$ substituiertes

$\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_9\text{-Phenylalkyl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, R^2 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder $\text{C}_7\text{-C}_9\text{-Phenylalkyl}$, R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, Allyl, Cyclohexyl oder Phenyl und R^4 $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenylen}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkylen}$ oder Cycloalkenylen, Phenylen oder Halogenphenylen bedeuten, R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, Benzyl oder Cyclohexyl bedeuten, oder R^5 und R^6 zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest bilden, R^7 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$, Cyclohexyl, Benzyl, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, Hydroxyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder $\text{C}_7\text{-C}_9\text{-Phenylalkyl}$, R^8 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, Allyl, Cyclohexyl oder Phenyl und R^9 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylen}$, durch O, S oder $(\text{R}^5)\text{N}$ unterbrochenes $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkylen}$ oder durch $-\text{OR}^8$ oder $-\text{OCOR}^7$ substituiertes Propylen bedeuten.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel I, II oder III, worin X, Y oder Z Chlor ist.
3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel I oder II, worin X oder Y eine der Gruppen $-OR^1$, $-OOC-R^4-COOR^3$ oder $-OOCR^2$ darstellt.
4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R ein durch ein oder zwei der Gruppen $-COOR^8$ substituierter C_1-C_6 -Alkylrest ist und R^8 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat.
5. Verbindungen gemäss Anspruch 4, worin R ein Rest $-CH_2COOR^8$ ist und R^8 eine C_8-C_{14} -Alkylgruppe darstellt.
6. Verwendung der in Anspruch 1 definierten Verbindungen als Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplasten.
7. Verwendung gemäss Anspruch 6 als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid.
8. Verwendung gemäss Anspruch 6 in Kombination mit einem Costabilisator aus der Reihe der Brenzcatechinderivate.
9. Durch ein Antimonmercaptid stabilisierter chlorhaltiger Thermoplast, dadurch gekennzeichnet, dass dieser 0,1 bis 5 Gew.-% einer Verbindung des Anspruches 1 als Stabilisator enthält.
10. Stabilisierter Thermoplast gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast Polyvinylchlorid ist.
11. Stabilisierter Thermoplast gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieser ausserdem andere Zusätze enthält, wie sie in der Technologie chlorhaltiger Thermoplaste gebräuchlich sind.
12. Stabilisierter Thermoplast gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er als Costabilisator Brenzcatechin oder ein Brenz-

catechinderivat enthält.

13. Stabilisierter Thermoplast gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Stabilisator: Costabilisator 2:1 bis 98:2 beträgt.

14. Stabilisierter Thermoplast gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dieser als Costabilisator ein Calcium- oder Zink-carboxylat enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031295

Nummer der Anmeldung

EP 80 81 0336.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 1 568 297</u> (CHEMISCHE WERKE MÜNCHEN O. BÄRLOCHER GMBH), * gesamtes Dokument *	1	C 07 F 9/90 C 08 K 5/59 C 07 F 9/92
A	<u>DE - A1 - 2 454 986</u> (DART INDUSTRIES INC.)		
A	Chemical Abstracts Band 81, 23. September 1974 Columbus, Ohio, USA R. ENGLER "Bis(2-mercaptoethyl)sulfide complexes with arsenic, antimony, bismuth and tin" Seite 606, Abstract Nr. 72036m & Z. Anorg. Allg. Chem. Band 406, Nr. 1, 1974, Seiten 74 bis 79		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 07 F 9/90 C 07 F 9/92 C 08 K 5/59 C 08 L 27/06
A	<u>US - A - 2 226 530</u> (JENSEN-SALSBERY LABORATORIES INC.)		
A	<u>CH - A - 520 465</u> (M & T CHEMICALS INC.)		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
D,A	<u>US - A - 2 684 956</u> (METAL & THERMIT CORP.)		
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 19-03-1981	Prüfer PHILLIPS